

1. DE 689 23 583 T2 = EP 0 345-094 B1
2. US 2003/0027931 A1

Examination of the present application is effected in response to the request of 23rd April 2004 in pursuance of Article 44 of the Patent Law. Examination is based on the documents filed at the application filing date, with claims 1 to 13.

The object of the subjects of the application is to provide a moulded resin product, in particular a fuel tank, which has excellent mouldability and excellent barrier properties, chemical resistance and impact strength both at a general portion and also at a weld portion and which is moulded from a PPS resin composition which has a unique balance between flow capability, the barrier properties (in particular the barrier properties in relation to petrol and alcohol) and chemical resistance (in particular resistance to petrol and alcohol) and impact strength, and which is suitable for fusion moulding (in particular injection moulding or injection pressing) (see page 5, paragraph 2).

That object is attained by a moulded resin product which is produced by fusion moulding of a polyphenylene sulphide resin composition, wherein the polyphenylene sulphide resin composition includes

60% by weight to 95% by weight of a polyphenylene sulphide resin (a) and

5% by weight to 40% by weight of an olefin resin (b),

wherein the polyphenylene sulphide resin (a) includes

a polyphenylene sulphide resin (a-1) with a melt index (315.5°C, 5000 9 loading) of 90 g/10 min to 350 g/10 min measured in accordance with ASTM-D1238, and a chloroform extract amount of 2.2% by weight to 4.5% by weight,

the olefin resin (b) includes

an olefin copolymer (b-1) which is produced by introducing an epoxy group-bearing monomer component into an olefin (co)-polymer, and

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer (b-2) which is produced by copolymerisation of 15% by weight to 35% by weight of ethylene and 65% by weight to 85% by weight of an  $\alpha$ -olefin with 3 to 16 carbon atoms, and

the polyphenylene sulphide resin composition has a melt index (315.5°C, 5000 g loading) of 15 g/10 min to 50 g/10 min measured in accordance with ASTM-D1238 (see claim 1); and, in accordance with claim 7, by

a fuel tank which includes a plurality of separately moulded parts which are provided by fusion moulding of a polyphenylene sulphide resin composition, and a welded portion at which the plurality of separately moulded parts are welded, wherein a polyphenylene sulphide resin composition as set forth in claim 1 is used.

From a formal point of view, regarding the way in which the claims are drafted, it is to be noted that two independent claims in the same category (here a moulded resin product and a fuel tank) do not satisfy the criterion of unity of invention (see Article 34(5)). In that respect it is assumed that the moulded resin product of claim 1 is not to be viewed as an intermediate product in the production of the fuel tank set forth in claim 7 (see the commentary by Schulte, Patent Law, 6th edition, Article 34, page 599) as the stated moulded resin product includes a plurality of possible further uses and there is no appendancy back to claim 1. However a use claim would be allowable, in the form 'Use of the moulded resin product according to one of claims 1 to 6 for the production of a fuel tank which includes a plurality of separately moulded parts and a welded portion at which the plurality of separately moulded parts are welded'.

The applicants may file a claim directed thereto, if they so wish.

The Examiner has not hitherto been able to find a state of the art which is a bar to novelty of the subjects of the application (apart from the foregoing objections).

There is no doubt that the compositions usually used for attaining the specified object, on the basis of polyphenylene sulphide resin compositions, are sufficiently known to the man skilled in the art who is addressed here.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Thus citation No 1 discloses a polyphenylene sulphide composition which includes:

(A) a polyphenylene sulphide (PPS),  
(B) a copolymer of  $\alpha$ -olefin with glycidyl ester with an  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated acid, wherein the polymer contains 0.1 - 30% by weight of an epoxy group, and

(C) at least one elastomer which is free from acid anhydride groups and is selected from ethylene/propylene copolymers, ethylene/butene copolymers, ethylene/propylene/diene copolymers, hydrated styrene/butadiene/styrene block copolymers and copolymers of ethylene with a monomer which is selected from acrylic acid, methacrylic acid and alkyl esters and metal salts thereof (see citation No 1, claim 1).

That composition is said to have excellent notch impact strength properties, excellent flow capability in the molten state and flexibility. In that respect in particular the notch impact strength properties are improved by incorporation of the polymer (B) into the PPS (see citation No 1, page 7). The flow capability of the molten material and flexibility are enhanced by the elastomer (C) in conjunction with (B) (see citation No 1, pages 8/9). That composition which for example was granulated after the fusion kneading operation can be used in various moulding methods, for example injection moulding, moulding by extrusion, press moulding, injection pressing and blow moulding, and it is possible to obtain moulded resin products which enjoy excellent notch impact strength properties, excellent flexibility, a high level of heat resistance and chemical resistance as well as a strong gas barrier capability (see citation No 1, page 11, paragraph 2). Inter alia hoses for hydraulic oil, fuel or brake fluid are listed as advantageous possible uses.

To attain his object, the man skilled in the art will direct his attention to citation No 1 and in particular for producing a resin fuel tank by injection moulding he will select a PPS resin as it has the necessary barrier properties in relation to fuels and can be set up in specifically targeted fashion in respect of the technological properties and properties related to technological use, by means of the disclosed copolymers and elastomers.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Citation No 2 also discloses to the man skilled in the art a resin composition comprising a polyphenylene sulphide resin with a melt index of 250 g/10 min or less (see citation No 2, paragraphs 0015 - 0017 and 0037) and an olefin resin (see citation No 2, paragraphs 0039 - 0052) for attaining his object. Those PPS resin compositions are recommended therein for the production of parts for fuel systems, in particular also for fuel tanks (see citation No 2, paragraph 0083).

When those teachings are considered in combination however, to attain the specified problem and in particular to provide a resin fuel tank, it was obvious specifically to modify the known resin compositions based on PPS in respect of their viscosity or flow capability. Admittedly some tests were required for that purpose which however can be expected of any man skilled in the relevant art, especially as pointers to polymer additives which are suitable for that purpose can be clearly found in citation No 1 and citation No 2.

Accordingly the subjects of claims 1 and 7 lack the required inventive activity and those claims are accordingly not allowable.

Claims 2 to 6 and 8 to 13 are appendant claims and are only to be assessed in conjunction with the above-discussed independent claims. When the independent claims to which they are appended go, the appendant claims no longer have any formal basis so that they are unallowable for that formal reason.

Grant of a patent cannot be envisaged with the present documents but rather the applicants must reckon on the application being rejected.

If the applicants do not intend to file a substantive response to this Official Letter they are requested to provide an informal notification of the proper receipt thereof.

Examiner for Class C08L

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

87 EP 0 345 094 B1

10 DE 689 23 583 T 2

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 L 81/02  
C 08 L 23/00

21	Deutsches Aktenzeichen:	689 23 583.6
86	Europäisches Aktenzeichen:	89 305 611.9
86	Europäischer Anmeldetag:	2. 6. 89
87	Erstveröffentlichung durch das EPA:	6. 12. 89
87	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	26. 7. 95
47	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	11. 1. 96

30 Unionspriorität: 32 33 31  
02.06.88 JP 136288/88

73 Patentinhaber:  
Toray Industries, Inc., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:  
Kador und Kollegen, 80469 München

84 Benannte Vertragsstaaten:  
CH, DE, FR, GB, IT, LI

72 Erfinder:  
Kadoi, Sho, Ichihara-shi Chiba, JP; Shimasaki,  
Norio, Nagoya-shi Aichi, JP

54 Polyphenylensulfidzusammensetzung.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 689 23 583 T 2

DE 689 23 583 T 2

EP 89305611.9

### POLYPHENYLENZUSAMMENSETZUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung aus Polyphenylensulfid (nachfolgend als "PPS" bezeichnet) mit hervorragenden Kerbschlagzähigkeitseigenschaften, hervorragender Fließfähigkeit in der Schmelze und Flexibilität.

Als Polyphenylensulfidharze mit besseren Kerbschlagzähigkeitseigenschaften können genannt werden: eine Zusammensetzung, die durch Einführen einer geeigneten Menge eines Epoxygruppen enthaltenden  $\alpha$ -Olefin-Copolymers, das ein  $\alpha$ -Olefin und einen Glycidylester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure umfaßt, in PPS hergestellt wurde, wie es in JP-A-58-154757 beschrieben wird; und eine Zusammensetzung, die durch Einführen einer geeigneten Menge eines  $\alpha$ -Olefin-Copolymers, das ein  $\alpha$ -Olefin und einen Glycidylester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure umfaßt, in Polyphenylensulfid hergestellt wird, das einer spezifischen Behandlung unterzogen wurde, wie es in JP-A-62-153343, 62-153344 und 62-153345 beschrieben ist.

Zusammensetzungen, die durch Einführen verschiedener Elastomere in PPS hergestellt werden, werden in JP-A-60-120753, 59-113055, 58-27740, 56-118456 und 56-118449 beschrieben.

Von den oben genannten bekannten Zusammensetzungen bietet keine der Zusammensetzungen, die Elastomere umfassen, eine befriedigende Verbesserung der Kerbschlagzähigkeitseigenschaften. Wie es allgemein bekannt ist, ist die Molekülkette von Polyphenylensulfid relativ inaktiv, und wenn ein übliches Elastomer nur in Polyphenylensulfid eingeführt wird, können deshalb keine befriedigenden Kerbschlagzähigkeitseigenschaften erhalten werden, da die Affinität des Elastomers für Polyphenylensulfid gering ist.

Bei der Zusammensetzung, die durch Einführen eines olefinischen Copolymers, das ein  $\alpha$ -Olefin und einen Glycidylester einer

$\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure umfaßt, in Polyphenylensulfid hergestellt wurde, werden die Kerbschlagzähigkeitseigenschaften verbessert, und wenn dieses olefinische Copolymer in Polyphenylensulfid eingeführt wird, das einer bestimmten deionisierenden Behandlung unterzogen wurde, werden die Kerbschlagzähigkeitseigenschaften deutlich verbessert. Wenn dieses olefinische Copolymer, das ein  $\alpha$ -Olefin und einen Glycidylester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure umfaßt, eingeführt wird, nimmt jedoch die Schmelzviskosität von PPS zu, und es ergeben sich die ernsthaften Probleme, das die Formbarkeit, die PPS an sich besitzt, abnimmt und die Zusammensetzung eine geringe Flexibilität hat.

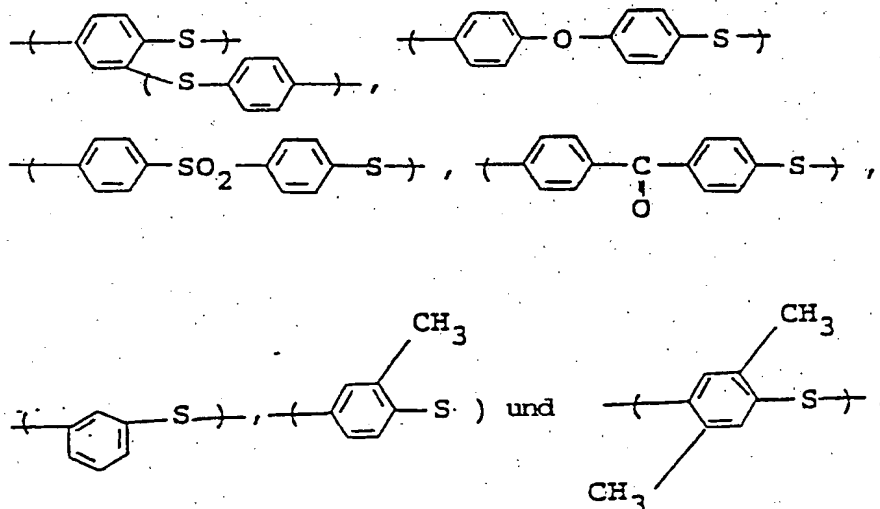
Die grundlegende Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht deshalb in der Bereitstellung einer PPS-Zusammensetzung, die nicht nur gute Kerbschlagzähigkeitseigenschaften, sondern auch eine gute Formbarkeit (durch das Fließvermögen dargestellt) und eine gute Flexibilität hat. Nach der vorliegenden Erfindung wird eine Polyphenylensulfidzusammensetzung bereitgestellt, die umfaßt: (A) Polyphenylensulfid, (B) ein Copolymer von  $\alpha$ -Olefin mit Glycidylester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure, wobei das Polymer 0,1-30 Gew.-% einer Epoxygruppe enthält, und (C) mindestens ein Elastomer, das frei von Säureanhydridgruppen ist und ausgewählt ist aus Ethylen/Propylen-Copolymeren, Ethylen/Buten-Copolymeren, Ethylen/Propylen/Dien-Copolymeren, hydrierten Styrol/Butadien/Styrol-Blockcopolymeren und Copolymeren von Ethylen mit einem Monomer, das aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Alkylestern und Metallsalzen davon ausgewählt ist.

Das Polyphenylensulfid (PPS), das bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, weist gewöhnlich mindestens 70 Mol-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol-% sich wiederholende Einheiten auf, die durch die Strukturformel  $\text{-(}\text{C}_6\text{H}_4\text{-S-)}$  dargestellt werden. Wenn der Gehalt der oben genannten sich wiederholenden Einheiten weniger als 70 Mol-% beträgt, ist die Wärmebeständigkeit gering.

Das PPS umfaßt im allgemeinen ein Polymer mit einem relativ geringen Molekulargewicht, das typischerweise nach dem Verfahren hergestellt wird, das in US-A-3 354 129 beschrieben ist, und

ein Polymer mit relativ hohem Molekulargewicht, das typischerweise nach dem Verfahren hergestellt wird, das in US-A-3 919 177 beschrieben wird. Der Polymerisationsgrad des Polymers, das nach dem Verfahren erhalten wird, das in US-A-3 354 129 beschrieben ist, kann erhöht werden, wenn das Polymer nach der Polymerisation in einer Sauerstoffatmosphäre erwärmt oder das Polymer in Gegenwart eines Vernetzungsmittels, z.B. Peroxid, erwärmt wird. Jedes PPS, das nach bekannten Verfahren hergestellt wird, kann bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden, es ist jedoch ein im wesentlichen lineares Polymer mit relativ hohem Molekulargewicht bevorzugt, das typischerweise nach dem Verfahren hergestellt wird, das in US-A-3 919 177 beschrieben wird, da die Wirkungen der vorliegenden Erfindung deutlich werden und die Zähigkeit des PPS an sich hervorragend ist.

Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete PPS kann bis zu 30 Mol-% sich wiederholender Einheiten umfassen, die durch eine der folgenden Strukturformeln dargestellt werden:



Wie oben beschrieben, ist die Art des bei der vorliegenden Erfindung verwendeten PPS nicht besonders kritisch, in Anbetracht der Affinität zum olefinischen Copolymer, das nachfolgend beschrieben wird, wird jedoch bevorzugt PPS verwendet, das einer entionisierenden Reinigungsbehandlung unterzogen wurde, damit die ionischen Spezies entfernt werden. Die Wirkungen der vorliegenden Erfindung sind am deutlichsten, wenn der Ionengehalt des PPS, als Natriumgehalt ausgedrückt, nicht mehr als 900 ppm,

vorzugsweise nicht mehr als 500 ppm beträgt. Als wirksame Maßnahme zur Verringerung des Natriumgehalts können genannt werden: (a) Säurebehandlung, (b) Behandlung mit heißem Wasser und (c) eine Waschbehandlung mit einem organischen Lösungsmittel.

Nachfolgend werden die bevorzugten entionisierenden Reinigungsbehandlungen von PPS beschrieben.

Die Säurebehandlung erfolgt auf folgende Weise. PPS wird in eine Säure oder eine wäßrige Säurelösung getaucht - bei Bedarf unter Rühren oder mit Erwärmung. Wenn z.B. Essigsäure verwendet wird, wird pulverförmiges PPS in eine wäßrige Lösung mit einem pH-Wert von 4 getaucht, die auf 80 bis 90° erwärmt wird, und die gewünschte Wirkung kann erhalten werden, wenn 30 Minuten gerührt wird. Um die restliche Säure oder das Salz zu entfernen, muß das mit Säure behandelte PPS mit Wasser oder warmem Wasser gewaschen werden.

Um eine Verringerung dieses Effektes, der durch die Säurebehandlung erreicht wurde, zu vermeiden, wird zum Waschen vorzugsweise destilliertes oder deionisiertes Wasser verwendet.

Die Behandlung mit heißem Wasser erfolgt auf folgende Weise. Damit durch die Behandlung mit heißem Wasser eine chemische Modifikation erreicht wird, beträgt die Temperatur des heißen Wassers vorzugsweise mindestens 100°C, noch bevorzugter mindestens 120°C und besonders bevorzugt mehr als 150°C und ganz besonders bevorzugt mehr als 170°C.

Damit eine Verringerung des durch das Waschen mit heißem Wasser erhaltenen Effektes vermieden wird, wird zum Waschen mit heißem Wasser vorzugsweise destilliertes oder deionisiertes Wasser verwendet. Die Behandlung mit heißem Wasser erfolgt im allgemeinen, indem eine bestimmte Menge PPS einer bestimmten Menge Wasser zugesetzt und die so hergestellte Mischung unter Rühren in einem Druckgefäß erwärmt wird. Ein großer Anteil von Wasser im Verhältnis von PPS ist bevorzugt, und im allgemeinen wird ein Badverhältnis von nicht mehr als 200 g PPS pro Liter Wasser gewählt.

Die Behandlung erfolgt vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre, damit eine Beeinträchtigung des Polymers vermieden wird. Um die restlichen Komponenten zu entfernen, wird das PPS, das der Behandlung mit heißem Wasser unterzogen wurde, vorzugsweise einige Male mit warmem Wasser gewaschen.

Zum Waschen des PPS kann jedes organische Lösungsmittel verwendet werden, das PPS nicht zersetzt. Es können z.B. genannt werden: stickstoffhaltige polare Lösungsmittel, wie N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, 1,3-Dimethylimidazolidinon, Hexamethylphosphoramid und Piperazinon; Sulfoxid- und Sulfonlösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon und Sulfolan; Ketonlösungsmittel, wie Aceton, Methyl ethylketon, Diethylketon und Acetophenon; Etherlösungsmittel, wie Diethylether, Dipropylether, Dioxan und Tetrahydrofuran; halogenhaltige Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Chloroform, Methylenchlorid, Ethylendichlorid, Trichlorethylen, Perchlorethylen, Monochlorethan, Dichlorethan, Tetrachlorethan, Perchlorethan und Chlorbenzol; Alkohol- und Phenollösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Phenol, Cresol, Polyethylenglycol und Polypropylenglycol; und aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Benzol, Toluol und Xylol. Von diesen organischen Lösungsmitteln sind N-Methylpyrrolidon, Aceton, Dimethylformamid und Chloroform besonders bevorzugt. Diese Lösungsmittel können außerdem allein oder in Mischung aus zwei oder mehreren davon verwendet werden.

Das Waschen mit dem organischen Lösungsmittel erfolgt, indem PPS in das organische Lösungsmittel getaucht und bei Bedarf geeignet erwärmt oder gerührt wird. Die Temperatur für das Waschen mit dem organischen Lösungsmittel ist nicht besonders kritisch, und es kann eine frei wählbare Temperatur von Raumtemperatur bis etwa 300°C ausgewählt werden. Die Waschwirkung wird verbessert, wenn die Waschtemperatur steigt, im allgemeinen wird jedoch bei einer Waschtemperatur von Raumtemperatur bis 150°C eine befriedigende Wirkung erreicht.

Das Waschen kann außerdem unter Druck in einem Druckgefäß bei einer Temperatur erfolgen, die oberhalb des Siedepunkts des organischen Lösungsmittels liegt. Die Waschzeit ist nicht besonders kritisch, und bei diskontinuierlichem Waschen wird im allgemeinen eine befriedigende Wirkung erreicht, wenn das Waschen mindestens 5 Minuten erfolgt. Alternativ kann das Waschen kontinuierlich vorgenommen werden.

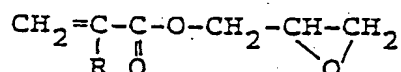
Das Waschen mit dem organischen Lösungsmittel ist an sich zufriedenstellend, damit die Wirkungen der vorliegenden Erfindung jedoch weiter verbessert werden, wird das Waschen mit dem organischen Lösungsmittel vorzugsweise mit dem Waschen mit Wasser oder mit dem Waschen mit warmem Wasser kombiniert. Wenn ein organisches Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt, z.B. N-Methylpyrrolidon, verwendet wird, kann das restliche organische Lösungsmittel nach dem Waschen mit dem organischen Lösungsmittel leicht durch Waschen mit Wasser oder warmem Wasser entfernt werden, und für dieses Waschen wird vorzugsweise destilliertes Wasser oder deionisiertes Wasser verwendet.

Bei der vorliegenden Erfindung kann eine befriedigende Wirkung erhalten werden, wenn die oben genannte Säurebehandlung oder Heißwasserbehandlung allein vorgenommen wird, es kann jedoch ein Verfahren gewählt werden, bei dem zuerst die Säurebehandlung erfolgt und danach die Behandlung mit heißem Wasser vorgenommen wird, oder es kann ein Verfahren gewählt werden, bei dem zuerst die Behandlung mit heißem Wasser erfolgt und dann die Säurebehandlung durchgeführt wird.

Übliche Zusätze, z.B. ein Antioxidans, ein Wärmestabilisator, ein Gleitmittel, ein kristallkeimbildendes Mittel, ein UV-Absorptionsmittel und ein Farbstoff und eine geringe Menge eines anderen Polymers können dem bei der vorliegenden Erfindung verwendeten PPS zugesetzt werden, sofern die Wirkungen der vorliegenden Erfindung noch erhalten bleiben. Damit der Vernetzungsgrad im PPS gesteuert wird, kann ein herkömmlicher Peroxid-Vernetzungspromotor zugesetzt werden, z.B. ein Metallsalz von Thiophosphinsäure, wie es in US-A-4 421 990 beschrieben ist, oder ein die Vernetzung verhinderndes Mittel, z.B. Dialkylzinndicar-

boxylat oder Aminotriazol, wie es in US-A-4 434 122 und 4 411 853 beschrieben ist.

Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete Copolymer (B) ist ein Copolymer von  $\alpha$ -Olefin mit einem Glycidylester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure. Als  $\alpha$ -Olefin können Ethylen, Propylen und Buten-1 genannt werden. Der Glycidylester der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure wird durch folgende Formel dargestellt:



worin R ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt. Als spezifische Beispiele können genannt werden: Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Glycidylethacrylat. Der Gehalt der Epoxygruppe im Copolymer (B) beträgt 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 10 Gew.-%. Wenn der Gehalt der Epoxygruppe geringer als 0,1 Gew.-% ist, können die gewünschten Wirkungen nicht erreicht werden, und wenn er 30 Gew.-% übersteigt, tritt beim Kneten mit PPS in der Schmelze ein Gelieren auf, und die Extrusionsstabilität, die Formbarkeit und die mechanischen Eigenschaften werden beeinträchtigt.

Eine geringfügige Menge eines anderen olefinischen Monomers, z.B. Methacrylat, Methylmethacrylat, Acrylonitril, Styrol, Vinylacetat oder Vinylether, kann im bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Copolymer (B) copolymerisiert werden, sofern die Wirkungen der vorliegenden Erfindung noch erhalten bleiben.

Wie oben beschrieben, können die Kerbschlagzähigkeitseigenschaften einer PPS-Zusammensetzung verbessert werden, die durch Einführen des Copolymers (B) in PPS hergestellt wurde, diese Zusammensetzung zeigt jedoch das Problem, daß die Schmelzviskosität abnimmt und die Flexibilität unbefriedigend ist.

Damit die Kerbschlagzähigkeitseigenschaften verbessert und das Fließvermögen der Schmelze und die Flexibilität erhöht werden, wird folglich bei der vorliegenden Erfindung das Elastomer (C)



als unerläßliche Komponente zusammen mit der oben genannte Komponente (B) in PPS eingeführt.

Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete Elastomer (C) enthält vorzugsweise keine Epoxygruppe; es enthält keine Säureanhydridgruppe und hat vorzugsweise ein Biegemodul von nicht mehr als 10000 kgf/cm<sup>2</sup>. Die Verwendung eines Elastomers, das eine Säureanhydridgruppe enthält, was nicht dieser Erfindung entspricht, erhöht die Schmelzviskosität der Zusammensetzung und verringert die Formbarkeit der Zusammensetzung.

Das Elastomer (C), das bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden muß, ist mindestens eine Verbindung, die aus Ethylen/Propylen-Copolymeren, Ethylen/Buten-Copolymeren, Ethylen/Propylen/Dien-Copolymeren, hydrierten Styrol/Butadien/Styrol-Blockcopolymeren und Copolymeren von Ethylen mit Acrylsäure, Methacrylsäure und Alkylestern und Metallsalzen davon ausgewählt ist.

Wenn Elastomere verwendet werden, die von den oben genannten Elastomeren verschieden sind, z.B. ein Butadien/Styrol-Copolymer, ein Butadien/Acrylnitril-Copolymer, Polybutadien, ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer und plastifiziertes Polyvinylchlorid, können die Effekte der vorliegenden Erfindung nicht erreicht werden.

Das Ethylen/Propylen-Copolymer kann einen Schmelzflußindex von 0,1 bis 50 g/10 Minuten haben, dieser wird nach JIS K-7210 bestimmt, und der Ethylengehalt beträgt vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-%, noch bevorzugter 40 bis 90 Gew.-%.

Das Ethylen/Buten-Copolymer kann einen Schmelzindex von 0,5 bis 50 g/10 Minuten haben, dieser wird nach JIS K-7210 bestimmt, und der Ethylengehalt beträgt vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-%, noch bevorzugter 40 bis 90 Gew.-%.

Das Ethylen/Propylen/Dien-Copolymer kann hergestellt werden, indem eine Dienverbindung in ein Ethylen/Propylen-Copolymer eingeführt wird; und die Jodzahl als der Faktor, der die Menge

der eingeführten Dienverbindung kennzeichnet, beträgt im allgemeinen 5 bis 30. Als einzuführende Dienverbindung können genannt werden: Hexadien, Norbornadien und Ethylidennorbornen.

Das hydrierte Styrol/Butadien/Styrol-Blockcopolymer kann erhalten werden, wenn ein Teil oder alle mittleren Butadienblöcke eines Styrol/Butadien/Styrol-Copolymerelastomers z.B. nach dem Verfahren hydriert werden, das in der Beschreibung von US-A-3 413 323 beschrieben ist. Der Schmelzflußindex des Copolymers beträgt z.B. 0,5 bis 100 g/10 Minuten, dieser wird nach JIS K-7210 bestimmt, und der Styrolgehalt beträgt vorzugsweise 5 bis 60 Mol-%, noch bevorzugter 10 bis 50 Mol-%.

Als Copolymere von Ethylen mit Acrylsäure, Methacrylsäure und Alkylester, bei denen die Alkylgruppe 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, und Metallsalzen davon können genannt werden: Ethylen/Acrylsäureester-Copolymere, wie ein Ethylen/Methylacrylat-Copolymer, ein Ethylen/Ethylacrylat-Copolymer, ein Ethylen/Propylacrylat-Copolymer und ein Ethylen/Butylacrylat-Copolymer, Ethylen/Methacrylsäureester-Copolymere, wie ein Ethylen/Methylmethacrylat-Copolymer, ein Ethylen/Ethylmethacrylat-Copolymer, ein Ethylen/Propylmethacrylat-Copolymer und ein Ethylen/Butylmethacrylat-Copolymer, ein Ethylen/Acrylsäure-Copolymer und ein Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer und deren Metallsalze, wie Salze mit Na, Zn, K, Ca und Mg.

Von den oben genannten Elastomeren (C) sind ein Ethylen/Propylen-Copolymer, ein Ethylen/Buten-Copolymer, ein Ethylen/Acrylsäure-Copolymer, ein Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer, ein Ethylen/Acrylsäureester-Copolymer und ein Ethylen/Methacrylsäureester-Copolymer bevorzugt.

Die Mengen von PPS (A), dem Copolymer (B) und dem Elastomer (C) sind vorzugsweise derart, daß das Gewichtsverhältnis (A)/[(B)+(C)] 55/45 bis 99/1, noch bevorzugter 70/30 bis 95/5 beträgt, und das Gewichtsverhältnis (B)/(C) beträgt 95/5 bis 5/95, noch bevorzugter 80/20 bis 10/90. Wenn das Verhältnis der Komponente (A) weniger als 55 Gew.-% beträgt, können die Festigkeit und Steifheit der Zusammensetzung abnehmen, und wenn das Verhältnis

der Komponente (C) auf der Basis der Summe der Komponenten (B) und (C) weniger als 5 Gew.-% beträgt, kann es eine unzureichende Verbesserung des Schmelzfließvermögens geben.

Bei der vorliegenden Erfindung können ein faseriges Verstärkungsmaterial und/oder ein körniges Verstärkungsmaterial, z.B. in einer Menge von bis zu 400 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der Summe von PPS (A), dem Copolymer (B) und dem Elastomer (C) eingeführt werden, dies richtet sich nach dem jeweiligen Bedarf, obwohl das Verstärkungsmaterial keine unerläßliche Komponente darstellt. Wenn das Verstärkungsmaterial in einer Menge von 10 bis 300 Gew.-Teilen eingeführt wird, können die Festigkeit, Steifheit, Wärmebeständigkeit und Formbeständigkeit verbessert werden.

Als faseriges Verstärkungsmaterial können genannt werden: anorganische Fasern, wie Glas-, Aluminiumoxid-, Siliciumcarbid-, Keramik-, Asbest-, Gips-, Metall- und Kohlenstofffasern.

Als körniges Verstärkungsmaterial können genannt werden: Silicate, wie Wollastonit, Sericit, Kaolin, Glimmer, Ton, Bentonit, Asbest, Talkum und Aluminiumsilicat, Metalloxide, wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumdioxid und Titanoxid, Carbonate, wie Kalziumcarbonat, Magnesiumcarbonat und Dolomit, Sulfate, wie Kalziumsulfat und Bariumsulfat und Glas-kügelchen, Bornitrit, Siliciumcarbid und Siliciumdioxid. Diese Verstärkungsmaterialien können eine hohle Struktur aufweisen. Es kann eine Mischung von zwei oder mehreren dieser Verstärkungsmaterialien verwendet werden, und diese Verstärkungsmaterialien können vorher bei Bedarf mit einem Silanhaftmittel oder einem Titanhaftmittel vorbehandelt werden.

Der Weg zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist nicht besonders kritisch und als typisches Beispiel kann ein Verfahren genannt werden, bei dem PPS (A), das Copolymer (B) und das Elastomer (C) bei Bedarf mit dem Verstärkungsmaterial bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von PPS in einem Extruder in der Schmelze geknetet werden und die entstehende geknetete Mischung granuliert wird.

Die Temperatur beim Schmelzkneten ist im allgemeinen vorzugsweise höher als 280°C, damit die Zusammensetzung ausreichend geschmolzen wird, und geringer als 340°C, damit ein Abbau durch Wärmen und ein Gelieren des Copolymers (B) verhindert werden. Die Temperatur für das Schmelzkneten beträgt vorzugsweise 280 bis 340°C.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung, die nach dem oben genannten Schmelzkneten granuliert wurde, kann bei verschiedenen Formverfahren angewendet werden, z.B. dem Spritzgießen, der Formgebung durch Extrusion, dem Preßformen, dem Spritzpressen und dem Blasformen, und es können Formgegenstände erhalten werden, die hervorragende Kerbschlagzähigkeitseigenschaften und eine hervorragende Flexibilität aufweisen. Insbesondere kann ein durch das Extrusionsformen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellter rohrförmiger Gegenstand eine hohe Wärmebeständigkeit und chemische Beständigkeit, ein starkes Gas-sperrvermögen und eine hervorragende Flexibilität und Kerbschlagzähigkeit aufweisen. Deshalb wird dieser rohrförmige Gegenstand als Druckschlauch, z.B. als Hydraulikölschlauch oder Hydraulikschlauch, als Vakuumschlauch, als Schlauchleitung für den Kühler, als Schlauchleitung für Treibstoff oder als Bremsleitung auf dem Gebiet von Kraftfahrzeugen oder als Verkleidung für Kontrollkabel verwendet.

Bei der Herstellung eines wie oben genannten rohrförmigen Gegenstandes aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erfolgt das Extrudieren vorzugsweise bei solchen Bedingungen, daß die Schmelzextrusionstemperatur 280 bis 350°C beträgt und die Scherrate des von der Oberseite des Extruders extrudierten Polymers 0,1 bis 100 s<sup>-1</sup> beträgt.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend detailliert anhand der folgenden Beispiele beschrieben, die den Schutzzumfang der Erfindung jedoch nicht einschränken sollen.

Bezugsbeispiel 1 (Polymerisation für die Herstellung von PPS)

Ein Autoklav wurde mit 3,26 kg (25 Mol) Natriumsulfid (das 40% Wasser von der Kristallisation enthielt), 4 g Natriumhydroxid, 1,36 kg (etwa 10 Mol) Natriumacetattri-hydrat und 7,9 kg N-Methyl-2-pyrrolidon (nachfolgend als "NMP" bezeichnet) beschickt, und die Temperatur wurde allmählich auf 205°C erhöht, wobei gerührt wurde, damit ca. 1,5 l der destillierten Flüssigkeit entfernt wurden, die 1,36 kg Wasser enthielt. Danach wurden 3,75 kg (25,5 Mol) 1,4-Dichlorbenzol und 2 kg NMP zur restlichen Mischung gegeben, und die Mischung wurde 4 Stunden bei 265°C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde fünfmal mit Wasser, das bei 70°C gehalten wurde, gewaschen und bei reduziertem Druck 24 Stunden bei 80°C getrocknet, wodurch 2 kg pulverförmiges PPS mit einer Schmelzviskosität von etwa 2500 Poise (250 Pa·s) erhalten wurden (bei 320°C und einer Scherrate von 1000 s<sup>-1</sup> bestimmt).

Das auf oben genannte Weise hergestellte pulverförmige PPS wurde in den folgenden Beispielen verwendet.

Beispiel 1

Etwa 2 kg des im Bezugsbeispiel 1 erhaltenen PPS-Pulvers wurden in 20 l einer wäßrigen Essigsäurelösung mit einem pH-Wert von 4 geworfen und auf 90°C erwärmt, und es wurde etwa 30 Minuten gerührt, danach wurde filtriert. Das Waschen mit deionisiertem Wasser, das bei etwa 90°C gehalten wurde, erfolgte, bis der pH-Wert des Filtrats 7 betrug, und danach wurde 24 Stunden bei 120°C unter reduziertem Druck getrocknet, wodurch ein Pulver erhalten wurde.

Dieses Pulver, ein Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat (Gewichtsverhältnis 88/12) und ein Ethylen/Propylen-Copolymer (Tafmer-P 180, von Mitsui Petrochemical geliefert) wurden in einem Gewichtsverhältnis von 80/10/10 trocken gemischt, und die Mischung wurde mit einem Schneckenextruder, der auf 290 bis 310°C eingestellt worden war, in der Schmelze geknetet und granuliert. Die Schmelzviskosität des erhaltenen Granulats wurde

gemessen (bei 320°C und einer Scherrate von 1000 s<sup>-1</sup>), und es wurden die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse erhalten. Der Anstieg der Schmelzviskosität war gering.

Das Granulat wurde einer Spritzgußmaschine zugeführt, die auf 290 bis 300°C eingestellt worden war, und bei einer Formtemperatur von 150°C wurde ein Versuchsstück zur Auswertung der mechanischen Eigenschaften geformt.

Die Kerbschlagzähigkeit nach Izod (ASTM D-256) und die Verformungstemperatur durch Wärme (ASTM D-648), die mit dem erhaltenen Versuchsstück bestimmt wurden, waren wie in Tabelle 1 gezeigt. Die Kerbschlagzähigkeit war sehr hoch, und die Verringerung der Verformungstemperatur durch Wärme war gering.

Das Granulat wurde 30 Minuten in einem Prüfgerät für den Schmelzindex (melt indexer) belassen, und es wurde das Retentionsverhältnis der Schmelzflußrate (hier nachfolgend als "MFR" bezeichnet) gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Die MFR wurde in der gleichen Weise wie in ASTM D-1238 bestimmt, außer das die Temperatur auf 316°C geändert wurde.

#### Vergleichsbeispiel 1

Das gleiche PPS-Pulver, das in Beispiel 1 verwendet wurde, wurde ohne Einführung des Ethylen/Glycidylmethacrylat-Copolymers und des Ethylen/Propylen-Copolymers granuliert und durch Spritzguß geformt, und die Kerbschlagzähigkeit nach Izod und die Verformungstemperatur durch Wärme des erhaltenen Versuchsstücks wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Die Kerbschlagzähigkeit war viel geringer als die des in Beispiel 1 erhaltenen Versuchsstücks.

#### Vergleichsbeispiel 2

Das Granulieren, der Spritzguß und die Auswertung erfolgten in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß das PPS-Pulver und das Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat (Gewichtsverhältnis 88/12) in einem Gewichtsverhältnis von

80/20 verwendet wurden, statt wie in Beispiel 1 mit einem Gewichtsverhältnis von 80/10/10 von PPS-Pulver, dem Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat (Gewichtsverhältnis 88/12) und dem Ethylen/Propylen-Copolymer. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Die Kerbschlagzähigkeit war der in Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung erhaltenen vergleichbar, die Schmelzviskosität hatte jedoch deutlich zugenommen, und das Retentionsverhältnis der MFR war sehr niedrig.

#### Beispiel 2

Das gleiche PPS-Pulver und das gleiche Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat (Gewichtsverhältnis 88/12), die in Beispiel 1 verwendet wurden, und das Ethylen/Buten-Copolymer (Tafmer A-4085, von Mitsui Petrochemical geliefert) wurden in einem Gewichtsverhältnis von 60/20/20 trocken gemischt, und das Kneten in der Schmelze, das Granulieren, der Spritzguß und die Auswertungsverfahren erfolgten in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Außerdem wurde das Granulat 30 Minuten in einem Prüfgerät für den Schmelzindex belassen, und das Retentionsverhältnis der MFR wurde gemessen, die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Die MFR wurde in der gleichen Weise gemessen, wie es in ASTM D-1238 beschrieben ist, außer daß die Temperatur unter einer Belastung von 5 kg auf 316°C geändert wurde. Der Viskositätsanstieg aufgrund dieser Verweilzeit war bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gering, und die erfindungsgemäße Zusammensetzung hatte eine hervorragende Wärmebeständigkeit.

#### Vergleichsbeispiel 3

Das Granulieren, der Spritzguß und die Auswertung erfolgten in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 beschrieben, außer daß das PPS-Pulver und das Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat (Gewichtsverhältnis 88/12) in einem Gewichtsverhältnis von 60/40 verwendet wurden, statt daß wie in Beispiel 2 PPS-Pulver, das Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat (Gewichtsverhältnis 88/12) und das Ethylen/Buten-Copolymer in einem Gewichtsverhältnis von 60/20/20 verwendet wurden. Die Er-

gebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Die Kerbschlagzähigkeit war der der erfindungsgemäßen Zusammensetzung von Beispiel 2 vergleichbar. Die Schmelzviskosität war jedoch gestiegen, und es wurde ein beträchtlicher Anstieg der Viskosität durch die Verweilzeit beobachtet.

#### Vergleichsbeispiel 4

Die Verfahren von Beispiel 2 wurden in der gleichen Weise wiederholt, außer daß ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes Ethylen/Propylen-Copolymer (Tafmer MP0610, von Mitsui Petrochemical geliefert) anstelle des in Beispiel 2 verwendeten Ethylen/Buten-Copolymers verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Die Kerbschlagzähigkeit war der der erfindungsgemäßen Zusammensetzung von Beispiel 2 vergleichbar, die Schmelzviskosität hatte jedoch zugenommen, und es wurde eine beträchtliche Zunahme der Viskosität aufgrund der Verweilzeit beobachtet.

#### Vergleichsbeispiel 5

Das Kneten und Schmelzen erfolgten in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß als Elastomer ein Styrol/Butadien-Kautschuk anstelle des Ethylen/Propylen-Copolymers verwendet wurde. Die Schmelzviskosität betrug mehr als 50000 Poise (5000 Pa·s), und es wurde ein beträchtlicher Anstieg der Viskosität und der Gelierung beobachtet, und somit konnte kein guter durch Spritzguß hergestellter Gegenstand erhalten werden.

#### Vergleichsbeispiel 6

Das Kneten und Formen erfolgten in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß ein Elastomer vom Acrylnitril/Butadien-Kautschuktyp anstelle des Ethylen/Propylen-Copolymers als Elastomer verwendet wurde. Bei den Schritten zum Kneten und Formen trat eine kräftige Zersetzung und Gasentwicklung auf, und somit konnte das Kneten und Formen nicht konstant durchgeführt werden.



Beispiele 3 bis 5

Etwa 2 kg des im Bezugsbeispiel 1 erhaltenen Pulvers wurden in 20 l NMP geschüttet, das auf 100°C erwärmt worden war, und die Mischung wurde etwa 30 Minuten gerührt und filtriert. Der gewonnene Feststoff wurde mit deionisiertem Wasser gewaschen, das bei etwa 90°C gehalten wurde, und 24 Stunden bei 120°C vakuumgetrocknet, wodurch ein pulverförmiges Produkt erhalten wurde. Das erhaltene pulverförmige Produkt wurde in den Beispielen 3 bis 5 verwendet.

Das erhaltene PPS-Pulver, ein Ethylen/Glycidylmethacrylat-Copolymer (Gewichtsverhältnis 88/12) und ein Ethylen/Ethylacrylat-Copolymer (DPDJ-6182, von Nippon Unicar geliefert) (Beispiel 3), ein Ethylen/Propylen/Dien-Copolymer (EPDM-3045, von Mitsui Petrochemical geliefert) (Beispiel 4) oder ein Na-Salz eines Ethylen/Methacrylsäure-Copolymers (Himilan 1707, von Mitsui Petrochemical geliefert) (Beispiel 5) wurden in den in Tabelle 1 gezeigten Verhältnissen trockengemischt. Das Trockenmischen, Schmelzkneten, Granulieren und der Spritzguß erfolgten in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, wodurch Versuchsstücke erhalten wurden. Die Ergebnisse der Auswertung der erhaltenen Versuchsstücke und Granulate sind in Tabelle 1 gezeigt. Jedes Versuchsstück hatte eine hervorragende Kerbschlagzähigkeit, und der Viskositätsanstieg aufgrund der Verweilzeit war gering.

## Tabelle 1

Bsp. Nr.	Zusammensetzung		Elastomer	Kerbschlagzähig. n. Izod		Verformungstemp. durch Wärme bei stärker Last (°C)	Schmelzvisk. (Pa·s) x10 <sup>-1</sup>	Retentionsverh. v. MFR nach 30 min Verweilzeit			
	PPS	Epoxygruppenenthaltendes Polymer		gekerbt (kg·cm/cm)	nicht gekerbt (kg·cm <sup>2</sup> /cm)						
Art	Menge (Gew.-%)	Art Menge (Gew.-%)	Menge (Gew.-%)					(1)			
Bsp. 1	A	80	X	10	Ethylen/Propylen-Copolymer	10	61	> 200	102	4.200	90
" 2	A	60	X	20	Ethylen/Buten-Copolymer	20	69	> 200	98	9.100	74
" 3	B	70	X	10	Ethylen/Ethylacrylat-Copolymer	20	63	> 200	100	4.800	86
" 4	B	80	X	5	Ethylen/Propylen/Dien-Copolymer	15	52	> 200	101	3.800	95
" 5	B	70	X	20	Na-Salz von Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer	10	56	> 200	101	6.900	77
Vergl. bsp. 1	A	100	-	-	-	-	2.2	19	110	2.700	96
" 2	A	80	X	20	-	-	63	> 200	102	10.800	38
" 3	A	60	X	40	-	-	69	> 200	97	22.000	5
" 4	A	60	X	20	mit Maleinsäure modif. Ethylen/Propylen-Copolym.	20	65	> 200	95	18.000	20

## Anmerkungen zu Tabelle 1

- \*1 A: mit Säure behandeltes PPS
- \*2 B: mit NMP behandeltes PPS
- \*3 X: Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat  
(Gewichtsverhältnis 88/12)

Beispiel 6

Das gleiche PPS-Pulver und das gleiche Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat (Gewichtsverhältnis 88/12), die in Beispiel 1 verwendet wurden, und ein Ethylen/Buten-Copolymer und Glasfasern (kurze Fasern mit einer Länge von 3 mm) wurden in einem Gewichtsverhältnis von 48/6/6/40 trockengemischt, und das Kneten in der Schmelze, das Granulieren und der Spritzguß erfolgten in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, wodurch ein Versuchsstück erhalten wurde. Die physikalischen Eigenschaften des Versuchsstücks wurden bestimmt, und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Die Schmelzviskosität des erhaltenen Granulats betrug 10300 Poise (1030 Pa · s) (bei 320°C bei einer Scherrate bei 100 s<sup>-1</sup> gemessen). Das Retentionsverhältnis von MFR, das nach 30 Minuten Verweilzeit in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben gemessen wurde, betrug 91%.

Vergleichsbeispiel 7

Das Kneten in der Schmelze, das Granulieren und der Spritzguß erfolgten in der gleichen Weise wie in Beispiel 6 beschrieben, außer daß PPS-Pulver und Glasfaser in einem Gewichtverhältnis von 60/40 ohne Einführen des Ethylen/Glycidylmethacrylat-Copolymers und des Ethylen/Buten-Copolymers, die in Beispiel 6 verwendet wurden, eingesetzt wurden. Die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Versuchsstücks wurden gemessen, und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Die Kerbschlagzähigkeit war der der erfindungsgemäßen Zusammensetzung deutlich unterlegen, bei der das Ethylen/Glycidylmethacrylat-Copolymer und das Ethylen/Buten-Copolymer eingeführt worden waren.

Vergleichsbeispiel 8

Das Schmelzkneten, Granulieren, der Spritzguß und die Auswertung erfolgten in der gleichen Weise wie in Beispiel 6, außer daß das PPS-Pulver, das Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat und Glasfaser in einem Gewichtsverhältnis von 48/12/40 anstelle des Gewichtsverhältnisses von 48/6/6/40 von PPS-Pulver, Glycidylmethacrylat-Copolymer, Ethylen/Buten-Copolymer und Glasfaser von Beispiel 6 verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Die Schmelzviskosität des erhaltenen Granulats betrug 23000 Poise (2300 Pa · s), und das Retentionsverhältnis von MFR nach 30 Minuten Verweilzeit betrug 33%. Der Viskositätsanstieg nach der Verweilzeit war viel höher als im erfindungsgemäßen Beispiel 6, und die Zusammensetzung hatte im Vergleich mit der Zusammensetzung von Beispiel 6 eine schlechte Wärmebeständigkeit.

Beispiel 7

Das Kneten in der Schmelze, das Granulieren und der Spritzguß erfolgten in der gleichen Weise wie in Beispiel 6 beschrieben, außer daß das Ethylen/Glycidylmethacrylat-Copolymer (Gewichtsverhältnis 94/6) anstelle des Copolymers von Ethylen/Glycidylmethacrylat (Gewichtsverhältnis 88/12) verwendet wurde. Die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Versuchsstücks wurden ausgewertet, und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiele 8 bis 10

Dasselbe PPS-Pulver und Ethylen/Glycidylmethacrylat-Copolymer (Gewichtsverhältnis 88/12) wie in Beispiel 1, Glasfaser und ein Ethylen/Propylen-Copolymer (Beispiel 8), ein Ethylen/Propylen/Dien-Copolymer (Beispiel 9) oder ein Ethylen/Ethylacrylat-Copolymer (Beispiel 10) wurden in den in Tabelle 2 gezeigten Verhältnissen in der Schmelze geknetet und granuliert und durch Spritzguß verarbeitet. Dies erfolgte in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, wodurch Ver-

suchsstücke erhalten wurden. Die Ergebnisse der Auswertung der physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Versuchsstücke sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### Beispiel 11

PPS (Ryton PR-06, von Phillips Petroleum geliefert), ein Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat (Gewichtsverhältnis 88/12), Glasfaser und ein Styrol/Ethylen/Butadien-Blockcopolymer (SEBS) wurden in dem in Tabelle 2 gezeigten Verhältnis in der Schmelze geknetet und granuliert und durch Spritzguß verarbeitet, dies erfolgte in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, wodurch ein Versuchsstück erhalten wurde. Die Auswertungsergebnisse der physikalischen Eigenschaften des Versuchsstücks sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Bsp. Nr.	Zusammen- setzung			Izod-Kerb- schlagzähigkeit			Verformgs.- temp. durch wär- me bei starker Last			
	PPS	Epoxygrup- pen enth. Polymer		Elastomer	nicht ge- kerbt (kg·cm <sup>2</sup> /cm)	Menge d. Glas- faser (Gew.-%)				
		Art	Menge (Gew.-%)							
Art Menge Art Menge Art Menge (Gew.-%) Menge (Gew.-%) Menge (Gew.-%) (°C)										
Bsp. 6	A <sup>*1</sup>	48	X <sup>*3</sup>	6	Ethylen/Buten- Copolymer	6	40	18	67	259
• 7	A	48	Y <sup>*5</sup>	6	Ethylen/Buten- Copolymer	6	40	17	58	259
• 8	A	42	X	6	Ethylen/Propylen- Copolymer	12	40	19	68	256
• 9	A	52	X	4	Ethylen/Propylen/Dien- Copolymer	4	40	16	55	260
• 10	A	54	X	3	Ethylen/Ethylacrylat- Copolymer	3	40	15	52	262
• 11	C <sup>*4</sup>	56	X	9	SEBS	5	30	15	50	257
Vergl. bsp. 7	A	60	-	-	-	-	40	9	31	263
• 8	A	48	X	12	-	-	40	18	68	258

## Anmerkungen zu Tabelle 2

- \*1 A: mit Säure behandeltes PPS
- \*3 X: Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat  
(Gewichtsverhältnis 88/12)
- \*4 C: Ryton PR-06, von Phillips Petroleum geliefert
- \*5 Y: Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat  
(Gewichtsverhältnis 94/6)

Beispiele 12 bis 17

Die Polymerisation erfolgte in der gleichen Weise wie im Bezugsbeispiel 1 beschrieben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde auf 100°C abgekühlt und unter Rühren in Wasser geschüttet, danach wurde filtriert. Das gewonnene Produkt wurde fünfmal mit warmem Wasser gewaschen, das bei 70°C erhalten wurde. Das gewaschene Produkt und 10 l deionisiertes Wasser wurden in einen Autoklav gegeben, der Autoklav wurde verschlossen, und die Temperatur wurde unter Rühren auf 170°C erhöht. Diese Temperatur wurde 30 Minuten beibehalten, und die Beschickung im Autoklav wurde abgekühlt, aus dem Autoklav entnommen und filtriert. Der gewonnene Feststoff wurde bei Raumtemperatur mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei reduziertem Druck 24 Stunden bei 120°C getrocknet, wodurch 2 kg pulverförmiges PPS erhalten wurden. Das erhaltene Pulver wurde in den Beispielen 12 bis 17 verwendet.

Das erhaltene PPS-Pulver, ein Ethylen/Glycidylmethacrylat-Copolymer (Gewichtsverhältnis 88/12) und ein Ethylen/Butylacrylat-Copolymer (Beispiel 12), ein Ethylen/Propylen-Copolymer (Beispiel 13), ein Ethylen/Buten-Copolymer (Beispiel 14), gegebenenfalls zusammen mit Glasfasern (Beispiele 15 bis 17), wurden in den in Tabelle 3 gezeigten Verhältnissen gemischt und in der Schmelze geknetet, granuliert und dem Spritzguß in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unterzogen, wodurch Versuchsstücke erhalten wurden. Die Auswertungsergebnisse der physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Versuchsstücke sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Bsp. Nr.	Zusammen- setzung			Izod-Kerb- schlagzähigkeit		Verformgs.- temp. durch Wär-	
	Epoxygrup- pen enth. Polymer			nicht ge- kerbt		me bei starker Last	
	PPS	Art	Menge (Gew.-%)	Menge d. Glas- faser (Gew.-%)	ge- kerbt (kg·cm <sup>2</sup> /cm)	ge- kerbt (kg·cm <sup>2</sup> /cm)	(°C)
Bsp. 12	D <sup>*6</sup>	X <sup>*1</sup>	10	Ethylen/Butylacrylat	10	59	> 200 103
" 13	D	X	20	Ethylen/Propylen- Copolymer	20	67	> 200 98
" 14	D	X	10	Ethylen/Buten- Copolymer	20	64	> 200 101
" 15	D	X	6	Ethylen/Butylacrylat- Copolymer	12	40	20 67 255
" 16	D	X	6	Ethylen/Propylen- Copolymer	6	40	17 54 258
" 17	D	X	6	Ethylen/Buten- Copolymer	6	40	18 56 259



## Anmerkungen zu Tabelle 3

\*3 X: Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat  
(Gewichtsverhältnis (88/12))

\*6 D: mit heißem Wasser behandeltes PPS

Beispiel 18

Das in Beispiel 1 verwendete mit Säure gewaschene PPS, ein Copolymer von Ethylen/Glycidylmethacrylat (Gewichtsverhältnis 88/12) und ein Ethylen/Propylen-Copolymer (Tafmer P-180) wurden im Gewichtsverhältnis 80/10/10 trockengemischt, und die Mischung wurde in einen Doppelschneckenextruder mit einem Durchmesser von 30 mm eingeführt, bei 320°C in der Schmelze geknetet und mit einer Granuliertvorrichtung granuliert. Das erhaltene Granulat wurde 3 Stunden bei 80°C luftgetrocknet, dem Extruder zugeführt, der auf 295°C erwärmt worden war und einen Öffnungsdurchmesser von 45 mm und ein L/D-Verhältnis von 23 aufwies, durch eine Düse zum Formen eines Schlauchs nach dem Innendruckverfahren bei einer Scherrate von  $8 \text{ s}^{-1}$  in Form eines Zylinders extrudiert und durch eine Siebplatte in Wasser mit 10°C abgekühlt, wodurch ein Schlauch mit gutem Aussehen, einem Außendurchmesser von 8,0 mm und einem Innendurchmesser von 6,0 mm erhalten wurde. Getrennt davon wurde ein Teil des Granulats bei einer Zylindertemperatur von 310°C und einer Formtemperatur von 130°C geformt, wobei eine Spritzgußvorrichtung vom direkten Schneckentyp verwendet wurde, wodurch ein Versuchsstück erhalten wurde.

Die charakteristischen Eigenschaften des erhaltenen Schlauchs und des Versuchsstücks waren wie nachfolgend gezeigt. Es wurde bestätigt, daß ein Schlauch mit guter Wärmebeständigkeit, Weichheit, Kerbschlagzähigkeit und chemischer Beständigkeit und sehr guter praktischer Verwendbarkeit erhalten wurde.

Physikalische Eigenschaften

Biegefestigkeit: 690 kg/cm<sup>2</sup>

Biegeelastizitätsmodul: 17900 kg/cm<sup>2</sup>

Kerbschlagzähigkeit\*: 5%

Chemische Beständigkeit\*\*: 3%

Verformungstemperatur durch Wärme ( $18,6 \text{ kg/cm}^2$ ):  $103^\circ\text{C}$

- \*: Ein Gewicht mit 5,33 kg konnte aus einer Höhe von 1 m auf den Schlauch fallen. Der Versuch wurde bei 20 Proben durchgeführt, und es wurde das Bruchverhältnis bestimmt.
- \*\* : Eine Druckplatte mit einer Größe von 40 mm x 40 mm x 0,2 mm wurde geformt und in Schmieröl Nr. 3 getaucht und 70 Stunden bei  $100^\circ\text{C}$  behandelt. Es wurde die Gewichtszunahme der Platte bestimmt.

EP 89305611.9

Patentansprüche

1. Polyphenylensulfidzusammensetzung, welche umfaßt: (A) Polyphenylensulfid, (B) ein Copolymer von  $\alpha$ -Olefin mit Glycidylester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure, wobei das Polymer 0,1-30 Gew.-% einer Epoxygruppe enthält, und (C) mindestens ein Elastomer, das frei von Säureanhydridgruppen ist und ausgewählt ist aus Ethylen/Propylen-Copolymeren, Ethylen/Buten-Copolymeren, Ethylen/Propylen/Dien-Copolymeren, hydrierten Styrol/Butadien/Styrol-Blockcopolymeren und Copolymeren von Ethylen mit einem Monomer, das aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Alkylestern und Metallsalzen davon ausgewählt ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyphenylensulfid (A) zur Entfernung ionischer Species einer entionisierenden Reinigungsbehandlung unterzogen wurde.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei Polyphenylensulfid (A) mit [a] Säure oder heißem Wasser oder einem organischen Lösungsmittel und anschließend [b] mit Wasser gewaschen wurde.
4. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Copolymer (B) ein Copolymer von Ethylen/Glycidylacrylat oder -methacrylat umfaßt.
5. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Elastomer (C) ein Ethylen/Propylen-Copolymer,

ein Ethylen/Buten-Copolymer oder ein Copolymer von Ethylen mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder einem Alkylester davon umfaßt.

6. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Gewicht des Polyphenylensulfids (A), des Copolymers (B) und des Elastomers (C) derart ist, daß das Gewichtsverhältnis  $(A)/[(B) + (C)]$  55/45 bis 99/1 und das Gewichtsverhältnis  $(B)/(C)$  5/95 bis 95/5 beträgt.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das Gewichtsverhältnis  $(A)/[(B) + (C)]$  70/30 bis 95/5 und das Gewichtsverhältnis  $(B)/(C)$  10/90 bis 80/20 beträgt.
8. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, die ferner mindestens eine Verbindung enthält, die aus fasrigen Verstärkungsmaterialien und anorganischen Füllstoffen ausgewählt ist.